

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-051162

(43)Date of publication of application : 21.02.1990

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

C09B 23/00

C09B 23/10

C09B 23/14

(21)Application number : 63-201567

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 12.08.1988

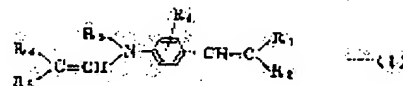
(72)Inventor : HAINO KOZO  
ENOMOTO KAZUHIRO  
ITO AKIRA

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic sensitive body having high sensitivity and high durability by incorporating a specified styryl compd. into a photosensitive layer.

CONSTITUTION: A styryl compd. expressed by formula I is incorporated into a photosensitive layer formed on an electroconductive base body. In formula I, each R1 and R2 is H, alkyl group, aryl or styryl group which may have a substituent; R3 is an alkyl group, aralkyl or aryl group which may have a substituent; each R4 and R5 is H, alkyl, benzyl or phenyl group which may have a substituent; R6 is H, alkyl, alkoxy, or halogen. Thus, a photosensitive body having high chargeability and stable charge potential causing almost no deterioration of photosensitivity even if it is used repeatedly, is obtd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

(3)

訂正有り

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-51162

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月21日

G 03 G 5/06  
C 09 B 23/00  
23/10  
23/14

3 1 3

J

6906-2H  
8217-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭63-201567

⑰ 出 願 昭63(1988)8月12日

⑱ 発 明 者 坪 野 耕 造 京都府長岡京市開田1丁目6番6号 三菱製紙株式会社京都工場内

⑲ 発 明 者 榎 本 和 弘 京都府長岡京市開田1丁目6番6号 三菱製紙株式会社京都工場内

⑳ 発 明 者 伊 藤 章 京都府長岡京市開田1丁目6番6号 三菱製紙株式会社京都工場内

㉑ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

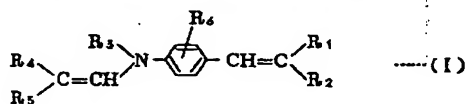
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電子写真感光体

## 2. 特許請求の範囲

- 1 導電性支持体上に形成せしめた感光層中に下記一般式(I)で示されるステリル化合物を含有せしめた事を特徴とする電子写真感光体。



(式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、同一でも異っていてもよく、水素、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又はステリル基を表わし、少くとも一つはアリール基又はステリル基である。R<sub>3</sub>はアルキル基、置換基を有してもよいアリール基又はステリル基を表わし、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は同一でも異っていてもよく水素、アルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基又はフェニル基を表わし、R<sub>6</sub>は水素、アルキル基、アルコ

キシ基、又はハロゲンを表わす。)

## 3. 発明の詳細な説明

## (A) 産業上の利用分野

本発明は新規なステリル化合物を含有せしめた電子写真感光体に関する。

## (B) 従来技術及び問題点

従来、電子写真方式の感光体には無機系の光導電性物質、例えばセレン、酸化カドミウム、酸化亜鉛、シリコンなどが知られていて、広汎に研究され且つ実用化されている。近年ではこれら無機系の物質に対して、有機系の光導電性素材の研究も盛んに進み電子写真用感光体として実用化されているものもある。

一般的に見るならば、無機系の素材が、例えば、セレン感光体では熱安定性、結晶化による特性の劣化、製造上の困難性など、又酸化カドミウムの場合は耐湿性、耐久性、産業廃棄物の処理問題などにより必ずしも満足の得るものではないという状況であるのに対して、有機系の素材が、成膜性がよく、可燃性も優れていて、軽量であり、

(4)

## 特開平2-51162(2)

透明性もよく、適当な増感方法により広範囲の波長域に対する感光体の設計が容易であるなどの利点を有していることから次第にその実用化が注目を浴びている。

ところで、電子写真技術に於て使用される感光体は、一般的に基本的な性質として次のような事が要求される。即ち、(1)暗所におけるコロナ放電に対して帯電性が高いこと、(2)得られた帯電電荷の暗所での変遷(暗減衰)が少いこと、(3)光の照射によって帯電電荷の散逸(光減衰)が速やかであること、(4)光照射後の残留電荷が少いことなどである。

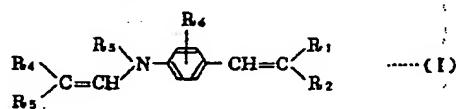
しかしながら、今日まで有機系光導電性物質としてポリビニルカルバゾールを始めとする光導電性ポリマーに関して多くの研究がなされてきたが、これらは必ずしも皮膜性、可撓性、接着性が十分でなく、又上述の感光体としての基本的な性質を十分に具備しているとはいえない。

一方有機系の低分子光導電性化合物については、感光体形成に用いる結着剤などを選択することに

の感光体は、帯電特性が高く、繰返し使用しても光感度の低下が殆んど起らず、帯電電位の安定した感光体を提供することである。

## (D) 発明の構成

本発明者らは高感度、高耐久性を有する光導電性物質の研究を行った結果、下記の一般式(I)で示される新規なステリル化合物が有効であることを発見し本発明に至った。



(式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、同一でも異つていてもよく、水素、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又はステリル基を表わし、少くとも一つはアリール基又はステリル基である。R<sub>3</sub>はアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又はアリール基を表わし、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は同一でも異つていてもよく水素、アルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基又はフェニル基を表わし、R<sub>6</sub>

より、皮膜性や接着、可撓性など機械的強度に優れた感光体を得ることができうるものの、高感度の特性を保持し得るのに適した化合物を見いだすことは困難である。

この様な点を改良するためにキャリア発生機能とキャリア輸送機能とを異なる物質に分担させ、より高感度の特性を有する有機感光体の開発が成されている。機能分離型と称されているこのような感光体の特徴はそれぞれの機能に適した材料を広い範囲から選択できることであり、任意の性能を有する感光体を容易に作成し得ることから多くの研究が進められてきた。

## (C) 発明の目的

以上述べたように電子写真感光体の作成には種々の改良が成されてきたが、先に掲げた感光体として要求される基本的な性質や、高い耐久性などの要求を満足するものは今だ充分に得られていない。

本発明の目的は、高感度で高耐久性を有する電子写真感光体を提供することである。特に本発明

は水素、アルキル基、アルコキシ基、又はヘロゲンを表わす。)

ここでR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>置換基の具体例としては水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、などのアルキル基を、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、トリル基、キシリル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、ブromoフェニル基、エトキシフェニル基、メチルナフチル基、メトキシナフチル基、クロロナフチル基などのアリール基及び置換アリール基を、ステリル基、p-クロロステリル基、p-メトキシステリル基、p-メチルステリル基などの置換ステリル基を、R<sub>3</sub>置換基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基を、ベンジル基、フェニルエチル基、ナフチルメチル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、クロロベンジル基、メトキシベンジル基、メトキシフェニルエチル基などのアラルキル基及び置換アラルキル基を、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、クロロフェ

(5)

## 特開平2-51162(3)

ニル基、メトキシフェニル基、メチルナフテル基などのアリール基及び置換アリール基を、 $R_4$ 、 $R_5$ 置換基としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基を、ベンジル基、クロロベンジル基、メチルベンジル基などの置換ベンジル基を、フェニル基、メトキシフェニル基、トリル基、クロロフェニル基などの置換フェニル基を、 $R_4$ 置換基としては水素原子、メチル基、エチル基などのアルキル基を、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基を、そして塩素、臭素などのハロゲン原子をそれぞれあけることができる。

これら一般式(I)で表わされるステリル化合物は以下の合成例の方法によって製造することができる。

## 合成例(1) (例示化合物1)

ジエチルベンズヒドリルホスホネート6gとN-β-メタリル-ジフェニルアミン-4-カルボキサルデヒド5gとをDMF 45mlに溶解し、冷却撹拌下カリウム-tert-ブトキサイド3.4gを

加える。室温下に5時間撹拌する。反応液を水にあげて、沈殿する油状物をベンゼンにて抽出し、抽出した油状物をカラムクロマト処理することにより、目的とする化合物を得た。黄色蛍光を有する固体。融点85°~87℃、収量2.0g。

本化合物はNMR法により構造を確認した。第1図にこの化合物の赤外吸収スペクトルを示す。

## 合成例(2) (例示化合物8)

α-ナフチルメチル-ジエチルホスホネート3gとN-β-メタリル-ジフェニルアミン-4-カルボキサルデヒド2.5gとをDMF 20mlに溶解し、室温撹拌下カリウム-tert-ブトキサイド2.4gを加えた。室温下に3時間反応し、反応液を水にあげる。析出した黄色固体をろ取し、アセトニトリルより再結晶を2回行った。融点96°~98℃、収量3.0g。

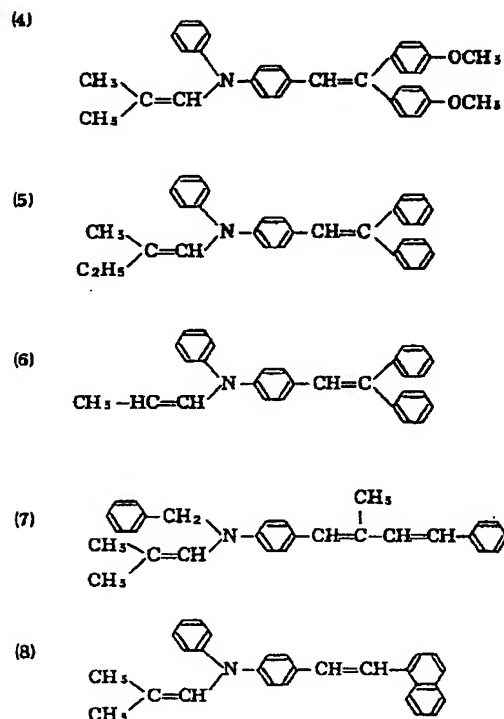
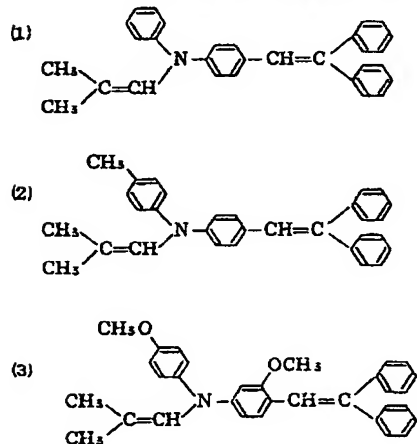
NMR法により構造確認を行った。

第2図にこの化合物の赤外吸収スペクトルを示す。

上記合成例から見られる様に本ステリル化合物の合成法は、ある種の溶剤を用いてアルカリ存在

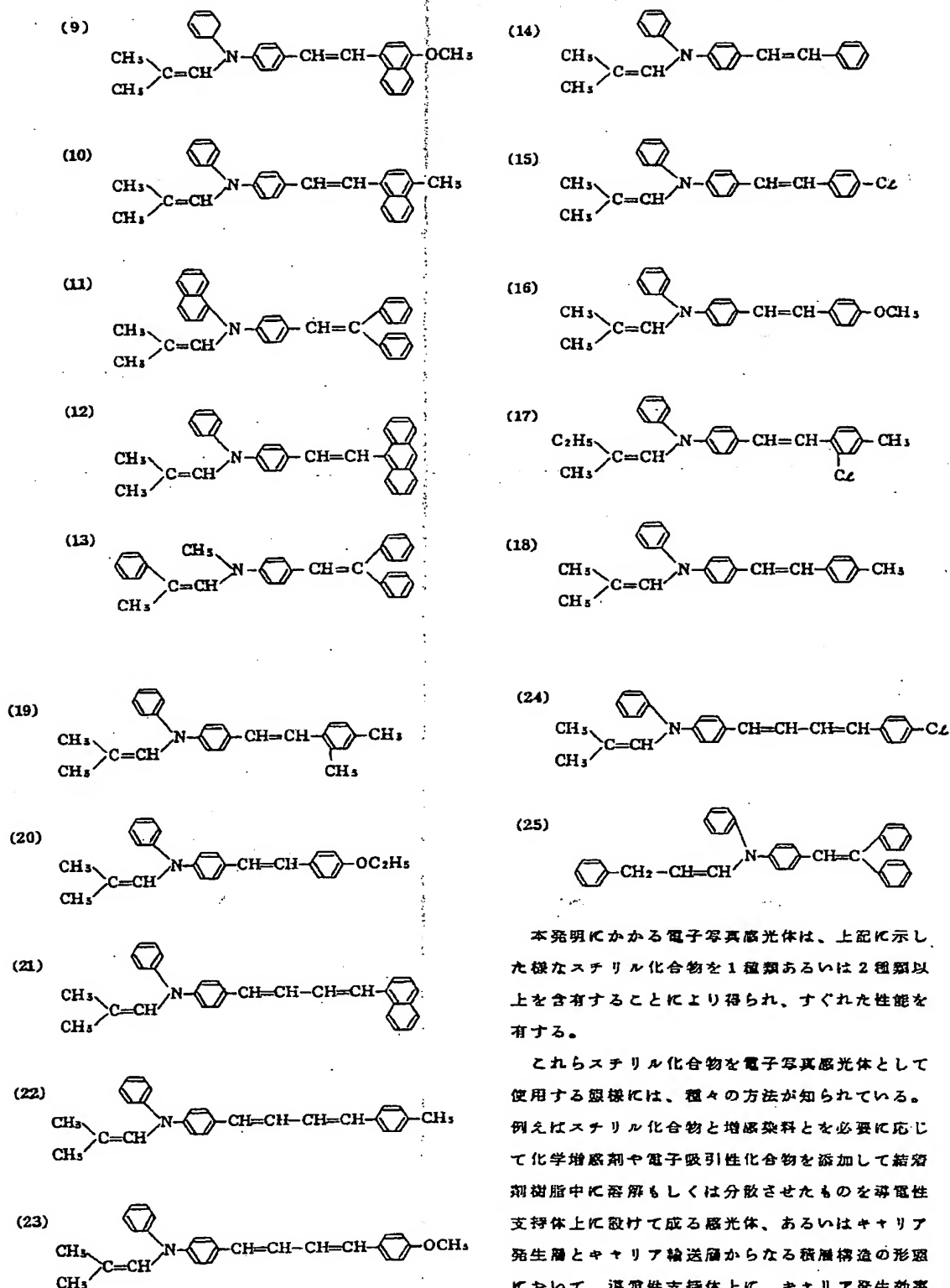
下にウィッティッヒ反応を行うものであるが、その場合に、β-アルケニルアミノ基の二重結合が異性化し、その結果エナミン構造を有するステリル化合物を形成することが判った。この構造が光導電体として有効である。

さて次に本発明にかかわるステリル化合物を例示するが、これらに限定されるものではない。



(6)

## 特開平2-51162 (4)



本発明にかかる電子写真感光体は、上記に示した様なスチリル化合物を1種類あるいは2種類以上を含有することにより得られ、すぐれた性能を有する。

これらスチリル化合物を電子写真感光体として使用する態様には、種々の方法が知られている。例えばスチリル化合物と増感染料とを必要に応じて化学増感剤や電子吸引性化合物を添加して結着剤樹脂中に溶解もしくは分散させたものを導電性支持体上に設けて成る感光体、あるいはキャリア発生層とキャリア輸送層からなる積層構造の形態において、導電性支持体上に、キャリア発生効率

(7)

## 特開平2-51162 (5)

の高いキャリア発生物質例えば染料又は顔料を主体として設けられたキャリア発生層の上に、本スチリル化合物を必要に応じて化学増感剤や電子吸引性化合物を添加して結着剤樹脂中に溶解もしくは分散させたものをキャリア輸送層として積層して成る感光体や、そのキャリア発生層とキャリア輸送層とを導電性支持体上に逆に積層してなる感光体などがあるが、いずれの場合にも適用することが可能である。

本発明の化合物を用いて感光体を作成する支持体としては金属製ドラム、金属板、導電性加工を施した紙、プラスチックフィルムあるいはベルト状の支持体などが使用される。

それらの支持体上へ感光層を形成する為に用いるフィルム形成性結着剤樹脂としては利用分野に応じて種々のものがあげられる。例えば複写用感光体の用途ではポリステレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢ビ/クロトン酸共重合体樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリエステル樹脂、ア

ルキッド樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノキシ樹脂などがあげられる。これらの中でも、ポリステレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂等は感光体としての電位特性に優れている。

又、これらの樹脂は単独又は共重合体として1種又は2種以上を混合して用いることができる。

一方、印刷用刷版としての用途で使用する場合には、アルカリ可溶性結着剤が必要である。即ち水又はアルコール性のアルカリ性溶剤に可溶性酸性基、例えば酸無水物、カルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホンイミド基などを有する樹脂で通常酸価が100以上のものが好ましい。これらの用途に適する高い酸価を有する樹脂としては、例えばステレン/無水マレイン酸、酢ビ/無水マレイン酸、酢ビ/クロトン酸、メタクリル酸/メタアクリル酸エステル、フェノール樹脂、メタアクリル酸/

ステレン/メタアクリル酸エステル等の共重合体樹脂などがあげられる。

これら結着剤樹脂の光導電性化合物に対して加える量は、重量比で0.2~10倍の割合であり、好ましくは0.5~5倍の範囲で、これより少くなると光導電性化合物が感光層中や表面で析出し、支持体との接着に悪化を来し、又多くなると感度の低下を起す。

次に、使用するフィルム形成性結着剤樹脂においては硬直で引張り、曲げ、圧縮等の機械的強度に弱いものがあり、これらの性質も改良する為に可塑性をあたえる物質を加える場合も必要となる。

これらの物質としては、フタル酸エステル(例えばDOP、DBP、DIDPなど)、リン酸エステル(例えばTCP、TOPなど)、セバシン酸エステル、アジピン酸エステル、ニトリルゴム、塩素化炭化水素などがあげられる。これら可塑性を与える物質を添加する場合に、必要以上に添加すると電位特性の悪化を来すから、その割合は結着剤樹脂に対し重量比で20%以下が好ましい。

次に感光層中に添加される増感染料としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、エチルバイオレット、ナイトブルー、ビクトリアブルーなどで代表されるトリフェニルメタン系染料、エリスロシン、ローダミンB、ローダミン3B、アクリジンレッドBなどで代表されるザンセン染料、アクリジンオレンジ2G、アクリジンオレンジB、フラベオシンなどで代表されるアクリジン染料、メチレンブルー、メチレングリーンで代表されるチアジン染料、カプリブルー、メルドラブルーなどで代表されるオキサジン染料、その他シアニン染料、スチリル染料、ビリリウム塩、チアビリリウム塩、スクエアリウム塩色素などがある。

又、感光層において、光吸収によって極めて高い効率でキャリアを発生する光導電性の顔料としては、無金属フタロシアニン、種々の金属あるいは金属酸化物を包含するフタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、ペリレンイミド、ペリレン酸無水物などのペリレン系顔料、その他キナクリド

(8)

## 特開平2-51162 (6)

ン顔料、アントラキノ系顔料、アゾ系顔料などがある。

これらの顔料の中で、特にキャリア発生効率の高いものとしてビスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、フタロシアニン系顔料を用いたものは、高い感度を与え秀れた電子写真感光体を与える。

又、前述の感光層中に添加される染料を単独でキャリア発生物質として用いる事もできるが、顔料と共存することにより、更に高い効率でキャリアを発生する事がある。更に無機光導電性物質としては、セレン、セレントル合金、硫化カドミウム、硫化亜鉛、アモルファスシリコンなどがある。

以上にあげた増感剤（いわゆる分光増感剤）とは別に更に感度の向上を目的とした増感剤（いわゆる化学増感剤）を添加することも可能である。

ルイス酸化合物としては例えばp-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-ニトロフェノール、4-クロロ-m-クレゾール、p-クロロベンゾイルアセトアニリド、N,N'-ジエチルバルビツール酸、N,N'-ジエチルチオバルビツ

ール酸、3-(β-オキシエチル)-2-フェニルイミノ-チアゾリドン、マロン酸ジアニリド、3,5,3',5'-テトラクロロマロン酸ジアニリド、α-ナフトール、p-ニトロ安息香酸などがある。又、本発明のステリル化合物と結合して電荷移動錯体を形成し更に増感効果を増大させる増感剤としてある種の電子吸引性化合物を添加することもできる。

この電子吸引性物質としては例えば、1-クロロアントラキノ、1-ニトロアントラキノ、2,3-ジクロロ-ナフトキノ、3,3-ジニトロベンゾフェノン、4-ニトロベンザルマロンニトリル無水フタル酸、3-(α-シアノ-p-ニトロベンザル)フタリド、2,4,7-トリニトロフルオレノン、1-メチル-4-ニトロフルオレノン、2,7-ジニトロ-3,6-ジメチルフルオレノンなどがあげられる。

その他感光体中への添加物として酸化防止用、カール防止剤などを必要に応じて添加することができる。

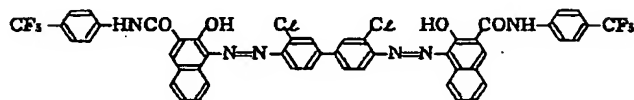
本発明のステリル化合物は、感光体の形態に応じて上記の種々の添加物質と共に適当な溶剤中に溶解又は分散し、その塗布液を先に述べた導電性支持体上に塗布し、乾燥して感光体を製造する。塗布溶剤としては、クロロホルム、ジクロルエタン、トリクロルエタン、トリクロルエチレンなどのハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブアセテートなどの溶剤の単独または2種以上の混合溶剤または必要に応じてアルコール類、アセトニトリル、N,N'-ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトンなどの溶剤を更に加え使用することができる。

次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

## 実施例1

アルミニウム箔を貼り合わせたポリエステルフィルム（三菱樹脂製アルベツト85、フィルム膜厚

85μ、アルミニウム箔膜厚10μ）を支持体とし、その上に下記構造式



で示されるビスアゾ顔料をn-ブチルアミンに1重量%の濃度で溶解した溶液を塗布乾燥して、膜厚0.5μのキャリア発生物質の被膜を形成した。次に例示化合物1で示されるステリル化合物を、ポリアリレート樹脂（ユニチカ製U-ポリマー）と1:1の重量比で混合し、ジクロルエタンを溶剤として10%の溶液を作り、上記キャリア発生物質の被膜上に、この溶液をアプリケーションにより塗布し、乾燥膜厚20μのキャリア輸送層を形成した。

この様にして作成した積層型電子写真感光体を、静電記録紙試験装置（川口電機製SP-428）により電子写真特性評価を行った。

測定条件：印加電圧-6KV、スタティック電圧3。

(9)

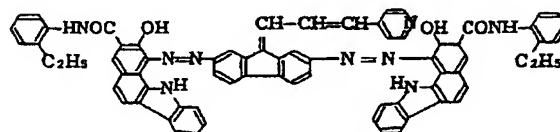
## 特開平2-51162(7)

第1表

実施例	例示の スチリル 化合物	1 回 目		10 <sup>3</sup> 回 目	
		V <sub>0</sub> (ボルト)	E <sub>1/2</sub> (ルクス・秒)	V <sub>0</sub> (ボルト)	E <sub>1/2</sub> (ルクス・秒)
2	化合物 2	980	2.6	980	2.5
3	化合物 6	930	3.8	900	3.7
4	化合物 8	870	2.3	830	2.0
5	化合物 10	880	2.7	860	2.4
6	化合物 12	1010	3.1	990	3.1

## 実施例7

実施例1で用いた顔料の代りに下記構造式のビス  
アゾ顔料



を用いた。即ちこの顔料1重量部、ポリエステル  
樹脂（東洋紡製バイロン200）を1重量部とをテ  
トラヒドロフラン100重量部に混合し、ペイン

第2表

実施例	例示の スチリル 化合物	1 回 目		10 <sup>3</sup> 回 目	
		V <sub>0</sub> (ボルト)	E <sub>1/2</sub> (ルクス・秒)	V <sub>0</sub> (ボルト)	E <sub>1/2</sub> (ルクス・秒)
8	化合物 1	790	1.7	780	1.7
9	化合物 8	820	1.9	810	1.8
10	化合物 12	760	1.6	760	1.4
11	化合物 15	740	1.9	710	1.7
12	化合物 24	760	2.0	750	1.9

## 実施例13

砂目立した表面酸化を行ったアルミ板上に、ステ  
レン/α-ブチルメタクリレート/メタクリル酸  
共重合体（酸価185）と例示化合物1を1.5：  
1の重量比で混合し、型鋳フタロシアニンを該  
スチリル化合物に対し重量比で10多加えて、ジ  
オキサン溶媒を用いてボールミル中で分散し、ワ  
イヤバーにより塗布乾燥して膜厚約4μmの印刷用  
版の感光体を作成した。

このようにして作成した感光体について前述の静

その結果、帯電時の白色光に対する光半減露光量  
は2.5ルクス・秒と非常に高感度の値を示した。  
更に同装置を用いた繰返し特性評価を行ったとこ  
ろ、10<sup>3</sup>回の繰返しを行った結果、1回目の初期  
電位1050Vに対し10<sup>3</sup>回目の初期電位は1030  
Vであり、安定していることがわかり、優れた特  
性を示した。

## 実施例2～6

第1表に示されるスチリル化合物を実施例1に使用  
したスチリル化合物の代わりに用いた以外は実施  
例1と同様に積層感光体を作成し、実施例1と同  
様の測定条件で光半減露光量E<sub>1/2</sub>（ルクス・秒）  
及び初期電位V<sub>0</sub>（ボルト）を測定し、その値を第1  
表に示した。更に帯電-除電（除電光：白色光で  
400ルクス×1秒照射）を1サイクルとして10<sup>3</sup>  
回同様の繰返しを行った後、初期電位V<sub>0</sub>（ボルト）  
及び光半減露光量E<sub>1/2</sub>を第1表に示した。

トコンディショナー装置によりガラスビーズと共  
に2時間分散した。こうして得た顔料分散液をア  
ブリケーターにて実施例1と同じ支持体上に塗布  
してキャリア発生層を形成した。この薄膜厚は約  
0.2μmであった。

次に例示化合物8を用いて実施例1と同様の方  
法にてキャリア輸送層を形成して、積層感光体  
を作成した。この感光体を実施例1と同様の測定  
条件で評価した。V<sub>0</sub>は810ボルトであり、E<sub>1/2</sub>は  
1.8ルクス・秒であった。

## 実施例8～12

実施例7に使用したスチリル化合物の代わりに第  
2表に示されるスチリル化合物を用いて、実施例  
7と同様に積層感光体を作成し、同様の測定条件  
で評価を行った。その結果を第2表に示した。



(10)

特開平2-51162(8)

電記露紙試験装置による電子写真特性評価を行った。評価条件：印加電圧 $-5.5$  kV、スタティック電圧 $3$ 、で測定した結果初期電位 $410$ ボルト、光半減露光量は $7.5$ ルクス・秒であった。

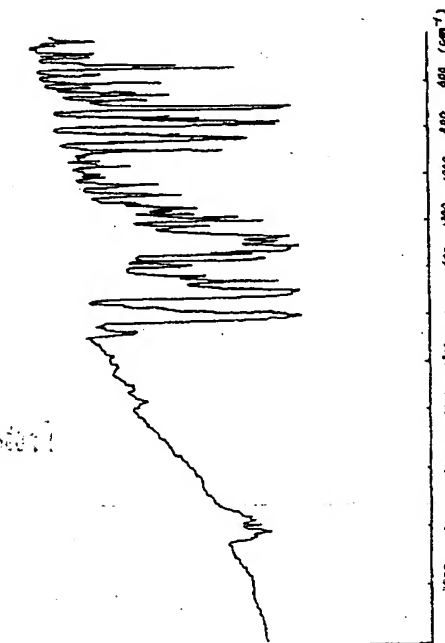
又、本露光体をトナー現像処理後、アルカリ処理液（例えば、3多トリエタノールアミン、10多炭酸アンモニウム、20多の平均分子量 $190 \sim 210$ のポリエチレングリコール水溶液）でエッチング処理すると、非画像部は容易に溶出し、トナー画像が残る。次にケイ酸ソーダを含んだ水でプレート表面を処理すると、堅固な刷版を得ることができた。

この印刷版のオフセット印刷による耐刷性は5万枚を超える性能を有することが判った。

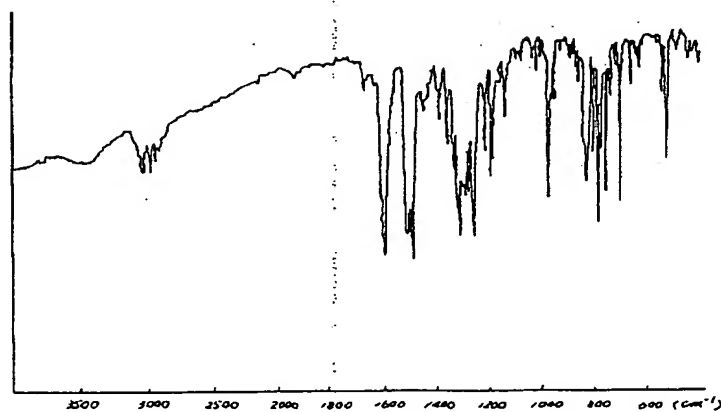
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は例示化合物 $\alpha 1$ 、第2図は例示化合物 $\alpha 8$ の赤外吸収スペクトルをそれぞれ示す。

図1



第2図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**